

УДК 543.423

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ ДЕ- И РЕГИДРАТАЦИИ ПОВЕРХНОСТИ ОПАЛ-КРИСТОБАЛИТОВЫХ ПОРОД МЕТОДОМ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОЙ ИК-СПЕКТРОСКОПИИ

Е.В.Морозкина, А.И.Матерн, В.Н.Рычков, Е.Ю.Яковлев*
Уральский государственный технический университет-УПИ
620002, Екатеринбург, Мира, 19
emorozkina@mail.ru

*Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН
620219, Екатеринбург, С.Ковалевской, 20

Поступила в редакцию 20 сентября 2002 г.

Проведено исследование поверхности кремнеземистых пород методом высокотемпературной ИК-спектроскопии. Изучено влияние температуры на процессы де- и регидратации

Морозкина Екатерина Владимировна - аспирант кафедры аналитической химии Уральского государственного технического университета - УПИ.

Область научных интересов: сорбционные процессы.

Автор 8 научных публикаций.

Матерн Анатолий Иванович - декан химико-технологического факультета Уральского государственного технического университета-УПИ, заведующий кафедрой аналитической химии, кандидат химических наук, профессор.

Область научных интересов: физико-химические методы анализа органических объектов, исследования сорбционных материалов.

Автор свыше 50 научных и методических работ, в том числе 2 учебных пособий.

Рычков Владимир Николаевич - доктор химических наук, профессор кафедры редких металлов Уральского государственного технического университета-УПИ.

Область научных интересов: сорбционные процессы.

Автор свыше 100 научных публикаций.

Яковлев Евгений Юрьевич - младший научный сотрудник Института высокотемпературной электрохимии УрО РАН.

Область научных интересов: физико-химические свойства расплавов солей щелочных металлов.

Автор 4 научных публикаций.

Большое применение в различных адсорбционных процессах, катализе, концентрировании микроэлементов и т.д. находят аморфные кремнеземы (силикагели, пористые стекла и т.п.) с высоким значением площади удельной поверхности [1]. Однако, широкого внедрения в промышленность, медицину и другие отрасли народного хозяйства синтетические кремнеземы не получили из-за высокой себестоимости продукта. В связи с этим возникает необходимость поиска природных аналогов, обладающих подобными свойствами. Такими аналогами являются опал-кристобалитовые или кремнистые породы (диатомиты, трепела, опоки), которые могут быть использованы не только в производстве различных наполнителей и загустителей, но и в качестве фильтровальных материалов, носителей для катализаторов, в различных сорбционных процессах [2]. Поэтому изучение их свойств в настоящий момент представляется актуальным.

В настоящей работе исследованы процессы де- и регидратации поверхности кремнеземистых пород (курьинской желтой опоки) методом высокотемпературной ИК-спектроскопии. Термическая деструкция гидроксильного покрова их поверхности является одним из путей модифицирования дисперсных кремнезёмов. В связи с этим важно знать температурный интервал удаления молекулярно адсорбированной воды и дифференцировать процессы собственно дегидратации и дегидроксилирования. Известно несколько работ [3,4], посвященных изучению свойств поверхно-

сти природных сорбентов методом ИК-спектроскопии. Практически отсутствуют какие-либо сведения о ИК-спектроскопическом изучении процессов де- и регидратации поверхности природных сорбентов, что связано, скорее всего, с методическими трудностями приготовления образцов. Поэтому применение метода высокотемпературной ИК-спектроскопии для изучения указанных процессов на поверхности кремнеземистых пород представляет определенный интерес.

Экспериментальная часть

При исследовании взаимодействия воды с силоксановой поверхностью кремнезёмов очень важно вести съёмку спектров в широком интервале температур без охлаждения образца. Для этих целей была разработана универсальная водоохлаждаемая ячейка с контролируемой газовой атмосферой (рис. 1), позволяющая вести съёмку ИК-спектров в температурном интервале от 25 до 800°C в инертных газовых средах [5]. В качестве оптических окон использовали стекла из монокристаллического KBr, прозрачных для ИК-излучения. Запись спектров проводили на приборе «Specord-M 80» в спектральном диапазоне основных частот валентных и деформационных колебаний групп OH ($3900\text{--}1600\text{ см}^{-1}$). Параметры съёмки спектров (ширина щели, время интегрирования и пр.) были подобраны таким образом, чтобы добиться повторяемости даже небольших полос.

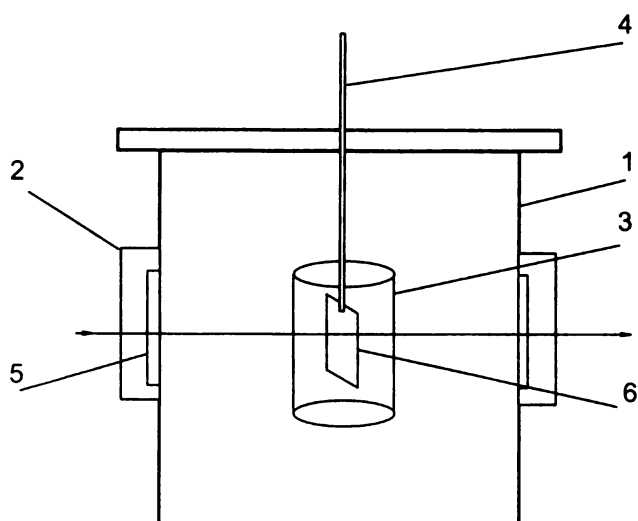


Рис. 1. Высокотемпературная ячейка для снятия ИК-спектров кремнеземистых пород: 1 – корпус; 2 – фланец; 3 – печь; 4 – термопара; 5 – окно; 6 – образец

Для исследования процесса регидратации поверхности опал-кристобалитовых пород (опоки) пластинку с нанесенной пробой тренировали в вакууме при различных температурах с последу-

ющим выдерживанием в течение 1 ч в парах воды. Затем для удаления физически адсорбированной воды образец прокаливали в вакууме при температуре 300°C. Запись спектров вели на всех стадиях процесса.

Обсуждение результатов

В ИК-спектрах исходных образцов опоки регистрируются полосы поглощения (ПП), принадлежащая деформационным колебаниям молекул воды 1630 см^{-1} (рис. 2, б), и широкая асимметричная полоса поглощения с центром около 3400 см^{-1} , обусловленная, скорее всего, валентными колебаниями гидроксильных групп поверхности и адсорбированной воды. По своему положению она близка к соответствующей ПП жидкой фазы воды 3450 см^{-1} [6] и, следовательно, может также принадлежать капиллярно-конденсированной фазе. Кроме того, указанная полоса чувствительна к откачке и к нагреванию, что легко объясняется сравнительно слабой водородной связью капиллярно-конденсированной фазы с поверхностью. В спектре регистрируется также узкая ПП 3640 см^{-1} отнесение которой менее определено (рис. 2, а). Согласно высказываниям авторов [7,8], она может принадлежать как валентным колебаниям OH-группам, связанным между собой водородными связями, так и к колебаниям внутримолекулярной химически связанной воды, точнее OH-группам внутри глобул, возмущенным слабыми водородными связями, что более вероятно. ПП 3640 см^{-1} сохраняется в спектре и после откачки в вакууме.

При нагревании до 300°C в вакууме ПП 3640 см^{-1} постепенно уменьшается и одновременно проявляется полоса поглощения 3720 см^{-1} (рис. 2, а), которую большинство исследователей относят к валентным колебаниям свободных (изолированных) OH-групп кремнезёмов [7,8]. Однако в ряде работ [9, 10] предполагается, что на этой же частоте могут поглощать силандиольные (геминальные) $=\text{Si}(\text{OH})_2$ -группы. Как показали теоретические расчеты [11], основные частоты валентных колебаний O-H изолированных одиночных и геминальных групп должны быть очень близки (смещение $1\text{--}2\text{ см}^{-1}$), поэтому методом ИК-спектроскопии трудно интерпретировать такие изменения. Только с применением ЯМР спектров высокого разрешения было подтверждено существование на поверхности кремнезёма силандиольных групп [12].

Такое положение указанных полос подтверждает известную точку зрения о том, что дегидратация поверхности происходит за счет процесса конденсации соседних гидроксильных групп со-

гласно схеме 1. Следует отметить, что ПП при 3720 см^{-1} остается устойчивой даже при нагревании образца до 600°C . Это свидетельствует о том, что на поверхности образца остаются только одиночные гидроксильные группы, когда за счет диффузионного процесса сближение гидроксильных групп становится маловероятным. В процессе «спекания» пор группы ОН не удаляются пол-

ностью, и оставшиеся ОН-группы испытывают возмущение близкими атомами кислорода [13]. Одновременно при нагревании происходит уменьшение и небольшое смещение ПП, принадлежащей деформационным колебаниям ОН-групп (1630 см^{-1}). Однако полного исчезновения данной полосы не происходит, так как она попадает в область скелетных колебаний Si-O [8].

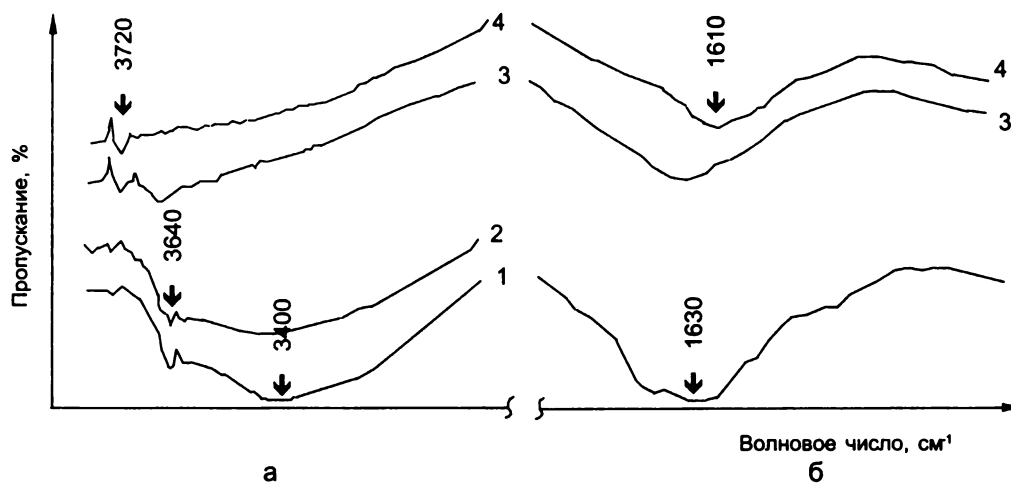
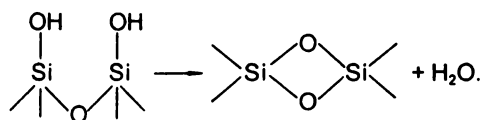


Рис. 2. Валентные (а) и деформационные (б) колебания ОН-групп опоки; температура, $^\circ\text{C}$: 25 (1,2), 300 (3), 600 (4); среда: воздух (1), вакуум (2-4)

Интересно отметить влияние вакуума на поведение указанных выше полос. После откачки при комнатной температуре интенсивность ПП $3620\text{--}3640\text{ см}^{-1}$ снижается (рис.2, а), что свидетельствует об удалении большей части физически адсорбированной воды и капиллярно-конденсированной фазы с поверхности. Следовательно, нагревание в вакууме приводит к дегидратации при более низких температурах.

Таким образом, при термической обработке в первую очередь удаляются гидроксогруппы, возмущенные водородной связью, т.е. находящиеся на наиболее близком расстоянии друг от друга, меньше 3 \AA (см. схема).



Следовательно, термической обработкой можно регулировать плотность гидроксильного покрова поверхности кремнеземистых сорбентов, а значит, управлять его сорбционной способностью.

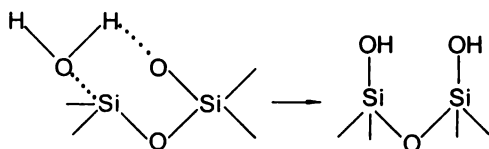
При взаимодействии дегидроксилированных кремнезёмов с водой силанольный покров регенерируется, на этот факт впервые обратил внимание С.П. Жданов [14]. Адсорбция водяных паров на частично дегидроксилированной поверх-

ности кремнезёмов (при нагреве до $400\text{--}500^\circ\text{C}$) приводит к обратной гидратации поверхности, т.е. к восстановлению акцепторных центров и, следовательно, к восстановлению ее адсорбционной способности. В работе [15] сообщается, что чем больше температура дегидратации поверхности кремнезёма, тем более продолжительное время требуется для ее восстановления (регидратации). Кинетика регидроксилирования различных поверхностей кремнезёмов, предварительно оттренированных при высоких температурах в вакууме, различна и зависит от температуры предварительной обработки образца в процессе дегидроксилирования.

После выдерживания прокаленного (300°C) образца в парах воды при комнатной температуре с последующей откачкой в вакууме наблюдается полное восстановление широкой ПП с центром при 3400 см^{-1} . После полного удаления физически адсорбированной воды (нагреванием в вакууме до 300°C) из этого же образца интенсивность ПП 3640 см^{-1} уменьшается и одновременно появляется ПП в области 3720 см^{-1} . Таким образом, после прокаливания при данной температуре силанольный покров поверхности опоки полностью восстанавливается, что соответствует литературным данным [7,8,16].

В соответствии с представлениями, развива-

емыми в работе [16], регидратацию следует рассматривать как процесс нуклеофильного расщепления связи Si-O водой по схеме



При более высокой температуре тренировки образца (500°C) в вакууме повторная адсорбция воды приводит к появлению узкой полосы 3580 см⁻¹ вместо 3640 см⁻¹ (рис.3).

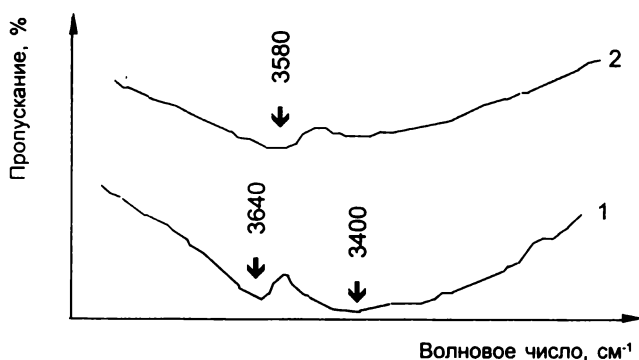


Рис.3. ИК-спектры образца опоки в вакууме при 20 °C: до регидратации (1); после регидратации образца предварительно прокаленного при 500 °C в вакууме (2)

Исходя из этого можно предположить, что OH-группы являются особыми местами поверхности, на которых в первую очередь происходит адсорбция воды, что соответствует предположению С.П.Жданова [14]. Прокаливание же при 600°C с последующим выдерживанием в парах воды приводит к полному исчезновению ПП 3580 см⁻¹ и 3640 см⁻¹ и появлению более интенсивного максимума поглощения в области 3440-3420 см⁻¹ (рис. 4).

Таким образом, прокаливание образцов опоки при температуре более чем 600°C не приводит к полному восстановлению указанных полос, и, следовательно, можно говорить в данном случае лишь о частичном восстановлении силанольного покрова поверхности. Возможно, что при более высоких температурах прокаливания кремнеземистых пород требуется более длительное время

выдерживания в парах воды для регидратации их поверхности.

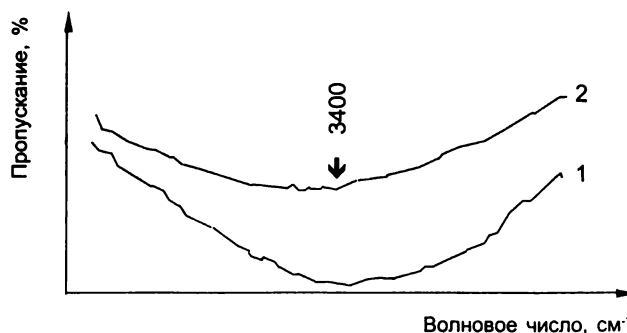


Рис.4. ИК-спектры образца опоки при 20 °C: 1 - после регидратации опоки, предварительно прокаленной при 600 °C (1) и при 600 °C в вакууме (2)

Таким образом, проведенные спектральные исследования позволяют сделать следующие выводы:

1. Основной частоте валентного колебания свободных групп OH поверхности кремнеземистых пород (желтой опоки) соответствует узкая полоса поглощения 3720 см⁻¹. Наличием групп OH обусловлена также полоса поглощения 3640 см⁻¹, принадлежащая к колебаниям внутримолекулярной химически связанной воды (ОН-группам внутри глобул, возмущенным слабыми водородными связями).

2. Температурный интервал удаления физически адсорбированной воды составляет от 100 до 300 °C. Следовательно, термической обработкой можно регулировать плотность гидроксильного покрова поверхности кремнеземистых сорбентов, а значит, управлять его сорбционной способностью.

3. Адсорбированным молекулам воды принадлежит полоса поглощения 3400 см⁻¹.

4. Повторная адсорбция воды на образцах прокаленных при 300 и 500 °C, приводит к практически полному восстановлению силанольного покрова поверхности кремнеземистой породы: прокаливание образца при температуре 600 °C и более не приводит к полному восстановлению указанных полос, и, следовательно, можно говорить в данном случае лишь о частичном восстановлении силанольного покрова поверхности.

ЛИТЕРАТУРА

1. Лисичкин Г.В. Модифицированные кремнеземы в сорбции, катализе и хроматографии. М.: Наука, 1986. 248 с.
2. Дистанов У.Г. Природные сорбенты СССР. М.: Недра, 1990. 208 с.
3. Тарасевич Ю.М. Спектральные исследования взаи-

- модействия воды с поверхностью палыгорскита // Докл. АН СССР. 1971. Т. 200, №4. С.897-899
4. Fripiat J.J. Study of degydratation of montmorillonite and vermiculite by infrared spectroscopy / J.J.Fripiat, J.Chaussidon, R.Toullaux // J. Phys. Chem. 1960. V.64, P.1234-1239

5. Кочедыков В.А. Инфракрасные спектры карбоната лития в расплавленной эквимольной смеси хлоридов натрия и калия / В.А.Кочедыков, Е.Ю.Яковлев // Тез. докл. 11-й конференции по физической химии и электрохимии расплавленных и твердых электролитов. Екатеринбург. 1998. Т.1. С.44
6. Никитин В.А. Исследование адсорбции обычной и тяжелой воды на микропористом стекле по инфракрасным спектрам поглощения / В.А.Никитин, А.Н.Сидоров, А.Н.Карякин // Журн. физ. химии. 1956. Т.30. С.117-128
7. Киселев А.В. Инфракрасные спектры поверхностных соединений / А.В.Киселев, В.И.Лыгин. М.: Химия, 1973. 113 с.
8. Айлер Р.К. Химия кремнезема. М.:Мир, 1982. 1127 с.
9. Cauwelaert F.N. Identification of A-Type Hydroxyls on Silica Surfaces / F.N.Cauwelaert, P.A.Jacobs, J.B.Uytterhoeven // J. Phys. Chem. 1972. V.76, №10. P.1434-1439
10. Van Roosmalen A.J. An Infrared Study of Silica Gel Surfaces / Van Roosmalen A.J., Mol J.C. // J. Phys. Chem. 1978. V.82, №25. P.2748-2751.
11. Тертых В.А. Химические реакции с участием поверхности кремнезема / В.А.Тертых, Л.А.Белякова. Киев: Наукова думка, 1991. 264 с.
12. Липпмаа Э.Т. Исследование структуры высокодисперсного кремнезема методом ЯМР высокого разрешения в твердой фазе / Э.Т.Липпмаа, А.В.Самосон, В.В.Брей, Ю.И.Горлов // Докл. АН СССР. 1981. Т.259, №2. С.403-408.
13. Теренин А.Н. ИК спектры поглощения адсорбированных молекул / А.Н.Теренин, Н.Г.Ярославский // Докл. АН СССР. 1949. Т.66. С.885-889.
14. Жданов С.П. О явлении необратимого гистерезиса изотерм сорбции воды на пористом стекле и силикагеле // Докл. АН СССР. 1949. Т.68. С.99-103
15. Агзамходжаев А.А. Регидроксилирование поверхности аморфных кремнезёмов / А.А.Агзамходжаев, Л.Т.Журавлев, А.В.Киселев, К.Я.Шенгелия // Коллоид. журн. 1974. Т.36. С.1145-1148.
16. Стрелко В.В. Структура и сорбционные свойства кремнеземных, кремнийорганических и смешанных адсорбентов на их основе // Адсорбция и адсорбенты. 1974. №2. С.65-76.

* * * * *

THE SURFACE SILICA ROCK RESEARCH USING HIGH TEMPERATURE IR SPECTROSCOPY
E.V.Morozkina, A.I.Matern, V.N.Richkov, E.U.Iakovlev

The surface silica rock research using high temperature IR spectroscopy was carried out. Influence of temperature on process rehydroxylation and dehydroxylation was studied.
